



① 日本国特許庁

## 公開特許公報

特 許

特許 (2)

昭和49年4月27日

特許庁長官 齊藤英雄 殿

### 1. 発明の名称

テーパーブロック共重合体の製造法

### 2. 発明者

住所 トウキョウトマダシラヒマチ  
東京都町田市旭町3-5-1  
デンキカガクコウギョウカブシキカイシャチュウオウケンキョウゴナイ  
電気化学工業株式会社中央研究所内  
氏名 ホリ 一 茂 樹 (ほか2名)

### 3. 特許出願人

住所 郵便番号 100  
東京都千代田区有楽町1丁目1番地  
名称 電気化学工業株式会社  
代表者 花岡 彌 六

### 4. 添付書類の目録

- (1) 明 細 書 1 通  
(2) 願 書 副 本 1 通

49-047960

明 細 書

### 1. 発明の名称

テーパーブロック共重合体の製造法

### 2. 特許請求の範囲

非極性炭化水素溶媒の存在下で、アルカリ金属または有機アルカリ金属を重合開始剤として、 $\alpha$ -メチルスチレンと共役ジエン系炭化水素及びビニル置換芳香族炭化水素からなるテーパー共重合体部分を1つ以上含むブロック共重合体を製造する方法において、 $\alpha$ -メチルスチレンの重合反応が $\alpha$ -メチルスチレン単量体の平衡モノマー濃度またはそれ近くまで進行したとき、重合系に存在する $\alpha$ -メチルスチレン単量体に対し、20~300重量%のビニル置換芳香族炭化水素単量体を添加することを特徴とするテーパーブロック共重合体の製造法。

### 3. 発明の詳細な説明

本発明は、 $\alpha$ -メチルスチレン、ビニル置換芳香族炭化水素及び共役ジエン系炭化水素からなり、

⑪特開昭 50-139890

⑬公開日 昭50.(1975)11.8

⑭特願昭 49-47960

⑮出願日 昭49.(1974)4.27

審査請求 未請求 (全4頁)

庁内整理番号 7342 45

7188 45

7188 45

7342 45

### ⑫日本分類

26B1D112  
26B1D9  
26B1A101.1  
26B1A271.1

### ⑬Int.Cl<sup>2</sup>

C08F297/02  
C08F236/04  
C08F 4/08  
C08F 4/46//  
(C08F236/04  
C08F212/08  
C08F212/12)

その共重合体連鎖中に、ビニル置換芳香族炭化水素と共役ジエン系炭化水素からなるテーパー共重合体部分を1つ以上含むブロック共重合体の製造方法に関するものである。

$\alpha$ -メチルスチレンの陰イオン重合に於ては、その単量体の平衡モノマー濃度は実用範囲の重合温度では非常に高く、このため重合を完結することは困難である。また、 $\alpha$ -メチルスチレン単量体の重合に於ける平衡モノマー濃度は重合条件により異なるが、重合温度の影響が大きく、低温である程その濃度は低いので、低温に於いて重合させることにより、 $\alpha$ -メチルスチレンの残量をなるべく少なくする重合方法が採られている。 $\alpha$ -メチルスチレンとビニル置換芳香族炭化水素及び共役ジエン系炭化水素よりなるブロック共重合体を製造する場合、 $\alpha$ -メチルスチレンが重合系に残存すると、その共重合体溶液からストリッピングして共重合体を取得する場合、 $\alpha$ -メチルスチレンが溶媒中に混入したり、共重合体中に残留して除去することが困難となり、得られた共重合体

を加工する段階で発泡したり、悪臭を発生する原因となる。又、 $\alpha$ -メチルスチレンがビニル置換芳香族炭化水素と共役ジエン系炭化水素からなるテーパーブロック共重合体の重合時に大量に存在するとこの時点で、他の単量体と共重合を起し、共重合体のガラス転移点を上げ、ブロック共重合体の低温特性を低下させ、又、 $\alpha$ -メチルスチレンが重合反応の連鎖移動剤として働き、重合体の分子量を低下させる原因となる。更に、ビニル置換芳香族炭化水素と共役ジエン系炭化水素との重合反応速度を速くする目的で、重合温度を上げると連鎖移動が著るしくはげしくなり、得られた共重合体の物性を低下させる原因となる。本発明はこの残存する $\alpha$ -メチルスチレン単量体を処理する方法を発明の要旨とするもので、更に詳しく述べると金属リチウム又は有機リチウムを重合開始剤として、 $\alpha$ -メチルスチレン及びビニル置換芳香族炭化水素と共役ジエン系炭化水素からなるブロック共重合体を製造するに当り、 $\alpha$ -メチルスチレンの重合反応工程に於いて、 $\alpha$ -メチルスチレンの

ばメチルリチウム、ブチルリチウム、プロピルリチウム、ヘキシルリチウム、ジリチオベンゼン、ジリチオナフタレン、ブタジエンオリゴマー、ジリチウム等が掲げられる。

ブロック重合反応に使用される重合溶媒には、一般に芳香族、脂肪族及び脂環族の非極性溶媒が使用されるが、 $\alpha$ -メチルスチレンの重合促進剤として少量のエーテル類、アミン類、アミド類が添加される必要がある。これ等の促進剤としては例えばヘキサメチレンフオスフオアミド、ヘキサメチレンテトラミン、エチレングリコールジメチルエーテル、ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン等がある。尚、添加される重合促進剤は共役ジエンの1,4結合の割合を減少する作用を有し、ビニル置換芳香族炭化水素と共役ジエン系炭化水素からなる共重合体をランダムなものとし、その結果、得られる共重合体のガラス転移点を高めるので、促進剤の添加は、共役ジエン系炭化水素単量体が重合を完了した後に行う必要がある。促進剤の使用量は重合溶媒に対し、なるべく少ないと

重合が平衡モノマー濃度又はその近くまで達した段階で、重合系に残存する $\alpha$ -メチルスチレン単量体に対して、20~300重量%の $\alpha$ -メチルスチレン単量体を連続または非連続的な方法で添加し、 $\alpha$ -メチルスチレン単量体の重合を実質的に完結せしめることを要旨とするものである。重合系の $\alpha$ -メチルスチレンが初めから平衡モノマー濃度以下の場合も同様な方法で $\alpha$ -メチルスチレンモノマーが添加される。

本発明に使用されるビニル置換芳香族炭化水素とは、スチレン、 $m$ -メチルスチレン、 $p$ -メチルスチレン、 $m$ -エチルスチレン、 $p$ -エチルスチレン、3,4-ジメチルスチレン、3,5-ジエチルスチレン、3,5-ジクロルスチレン、3-クロルスチレン及び4-クロルスチレン等であり、又共役ジエン系炭化水素とはブタジエン及びイソプレンであり、十分に脱水精製されたものが好ましい。又、 $\alpha$ -メチルスチレンも同様な高純度のものが好ましい。重合開始剤としては、金属リチウム又は各種の有機リチウム化合物が用いられ、例え

とが好ましいが、重合溶媒に対し0.05~20重量%の範囲が適当である。

本発明方法に於いて、ブロック共重合体の製造は所謂一段法といわれる重合法、即ち、重合溶媒中に任意の割合のビニル置換芳香族炭化水素と共役ジエン系炭化水素とを同時に注入し、触媒の存在下、重合温度0~130℃の範囲で重合を行う。得られた共重合体の構造は、共役ジエン系炭化水素とビニル置換芳香族炭化水素の非極性溶媒中に於ける重合反応性比の差により、触媒開始点近くでは共役ジエン系炭化水素が優先的に重合し、次第に共役ジエン系炭化水素が消費されて行くと、今度はビニル置換芳香族炭化水素の重合割合が増加し、最後にビニル置換芳香族炭化水素の単独重合体部分が生成する如き構造を有し、所謂テーパーブロック共重合体といわれるものである。次いで $\alpha$ -メチルスチレンを前記テーパーブロック共重合体のリビング末端に重合させる時、 $\alpha$ -メチルスチレンの重合が平衡モノマー濃度に達するか、又はそれに近づく段階に於いて、重合系

に残存する $\alpha$ -メチルスチレン量に対して、20～300重量%、好ましくは30～100重量%のステレンを、ステレンの単独重合がなるべく起らない様な速度で添加し、残存 $\alpha$ -メチルスチレンの重合を実質的に完結せしめる。添加するステレン量が20%以下では完全に $\alpha$ -メチルスチレンを重合することができず、又300%以上使用する必要はない。添加する方法としては少量を連続添加するか、数回に分けて添加することが望ましい。

重合温度は-30℃～40℃の範囲、好ましくは-10～20℃の範囲である。-30℃以下では、平衡モノマー濃度は十分に低いが重合反応速度が遅い。又40℃以上では平衡モノマー濃度が高く、添加するステレンを大量に必要とする他に、 $\alpha$ -メチルスチレンによる連鎖移動が起り易くなる。重合の各段階における $\alpha$ -メチルスチレンモノマー濃度は、重合液を任意にサンプリングする方法によつて測定し、ステレン単量体の添加時期及び添加量を決定することができる。

上記方法により得られるテーパーブロック共

重合体は、ビニル置換芳香族炭化水素、例えばステレンと共役ジエン系炭化水素、例えばブタジエンとのブロック共重合体に比べ、耐熱性が高く、又、共重合体中の樹脂領域に於いて、テーパーブロック共重合体の部分を含むので、耐衝撃性に優れ、更に高温における熔融粘度を低下させ、その加工性を向上させる。

以下実施例により本発明を説明する。

#### 実施例 1

窒素ガス雰囲気中で、38の攪拌機付ガラスフラスコに、精製脱水したベンゼン18、ブタジエン60g、ステレン60gを入れ、重合開始剤としてブタジエンオリゴマー・ジリチウム3.5ミリモル添加し、50℃で2時間重合した。ブタジエン及びステレンの重合が完結した後、ヘキサメチレンフオスフォアミド3mlを添加した後、反応器を5℃にまで冷却した。次いで $\alpha$ -メチルスチレン120gを添加し、 $\alpha$ -メチルスチレン濃度を測定しながら、1時間重合を行つた。1時間後に重合反応はほぼ平衡状態に達し、この時の重合溶液の

$\alpha$ -メチルスチレン濃度は9.3%（重量）であつた。（これを $\alpha$ -メチルスチレン量に換算すると約103gに相当する未反応の $\alpha$ -メチルスチレンが残存していることになる）。次いで重合系を5℃に保ちながら60gのステレンを2時間かけて少量ずつ連続的に添加した。ステレン添加後に $\alpha$ -メチルスチレン濃度を測定した所、検出されなかつた。尚、 $\alpha$ -メチルスチレンの検出方法は、試料をメタノール中に投入した後、メタノールと共にガスクロマトグラフィーにかけて測定した。得られた重合体溶液から、小型のクラムフォーマーを使用してスチームストリッピング法により重合体を取得し、重合率を測定したところ99%の収率であつた。50℃で6時間、送風乾燥した重合体は $\alpha$ -メチルスチレンの臭気を全く示さない白色の粉末であつた。この様にして得られた共重合体粉末を20mmの小型押出機によりペレット化した後、小型インジェクションで厚さ2mm、巾8mmのダンベルを成形したが、ペレット化及び試験片の成形段階で発泡性はなく、 $\alpha$ -メチルスチレ

ン臭もほとんどない安定な重合体であつた。

重合体の物性を測定した所、分子量9.5万、引張強度420 kg/cm<sup>2</sup>、伸び12%、ダインスタット衝撃強度97 kg·cm/cm<sup>2</sup>、ピカット軟化点116℃であつた。

#### 比較例 1

ステレン添加を行わずに、 $\alpha$ -メチルスチレン～ブタジエン～ステレンテーパー共重合体～ $\alpha$ -メチルスチレンの構造を有するブロック共重合体を合成した。即ち、窒素雰囲気中で38の攪拌機付ガラスフラスコに1.558のベンゼンと60gのブタジエン及びステレン60gを入れ、重合開始剤としてブタジエンオリゴマー・ジリチウム4.2ミリモル添加し、50℃で2時間重合した。ブタジエン及びステレンの重合が完結した後、ヘキサメチレンフオスフォアミド3mlを添加した後、反応器を3℃にまで冷却し、 $\alpha$ -メチルスチレン210gを添加し1時間重合した。この時重合溶液中の $\alpha$ -メチルスチレン濃度は9.2重量%であり、これ以上重合を継続してもこれ以下に下ることはな

つた。重合系にメタノールを少量添加し、重合反応を停止させた後、重合溶液を小型のクラムフォーマーにかけ、85℃でスチームストリッピングを行つた。この様にして取得した非重合体を60℃で5時間乾燥した後でも、α-メチルステレン特有の臭気が残っており、その量を測定した所、約2.9%であつた。

## 5. 前記以外の発明者

## (1) 発明者

居 所	トウキョウトマナダシアサヒマチ 東京都千代田区有明町1丁目5番1号
氏 名	アサハ イナ シンイチロウ 浅井 新一郎
居 所	同 所
氏 名	モリヤ ヨシヒサ 森 吉 久

特許出願人 電気化学工業株式会社

住 所 変 更 届

昭和50年1月13日

特許庁長官 齊藤 英雄 殿

- 1 事件の表示 昭和49年特許願第47960号
- 2 発明の名称 テーパードブロック共重合体の製造法
- 3 変更に係る表示  
フリガナ 変更前の表示 テヨダクウラクチヨウ  
東京都千代田区有明町1丁目10番地  
郵便番号 100  
フリガナ 変更後の表示 テヨダクウラクチヨウ  
東京都千代田区有明町1丁目4番1号
- 4 変更原因及びその発生年月日 昭和50年1月1日 住居表示実施
- 5 変更した者  
事件との関係 特許出願人  
フリガナ テヨダクウラクチヨウ  
住 所 東京都千代田区有明町1丁目4番1号  
フリガナ テンキカガク  
名 名 (329) 電気化学工業株式会社  
代表者 花 岡 ヤ 雄

50